

⑤ Int. Cl.<sup>3</sup>  
G 03 C 7/38  
// C 07 D 487/04  
519/00

識別記号  
1 0 5

庁内整理番号  
7265—2H  
8115—4C  
8214—4C

③ 公開 昭和59年(1984)9月28日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 27 頁)

⑭ カラー画像形成方法

① 特 願 昭58—45512

② 出 願 昭58(1983)3月18日

⑦ 発 明 者 佐藤忠久

南足柄市中沼210番地富士写真  
フィルム株式会社内

⑧ 発 明 者 川岸俊雄

⑦ 発 明 者 古館信生

南足柄市中沼210番地富士写真  
フィルム株式会社内

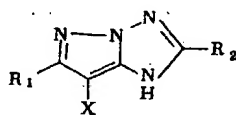
① 出 願 人 富士写真フィルム株式会社  
南足柄市中沼210番地

明 細 書

1. 発明の名称 カラー画像形成方法

2. 特許請求の範囲

下記一般式 (I) で表わされるカプラーまたは  
／および一般式 (I) であらわされる部分を分子  
内に有するビニル単量体より誘導される重合体も  
しくは共重合体ポリマーカプラーの存在下でハロ  
ゲン化銀感光材料を芳香族一般アミンを含む現像  
液で現像することを特徴とするカラー画像形成方  
法。



一般式 (I)

但し、式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>は水素原子、ハロゲン  
原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基、シ  
アノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ア  
ニルアミノ基、アニリノ基、ウレイド基、スルファ

モイルアミノ基、カルバモイルアミノ基、アルキ  
ルチオ基、アリールチオ基、アルコキシカルボ  
ニルアミノ基、スルホンアミド基、カルバモイル基、  
スルファモイル基、スルホニル基、アルコキシカ  
ルボニル基、を表わし、Xは水素原子、ハロゲン  
原子、カルボキシ基、または酸素原子、窒素原子  
もしくはイオウ原子を介してカップリング位の炭  
素と結合する基でカップリング離脱する基を表わ  
し、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>またはXが2個の基となりビス体  
を形成してもよく、

また一般式 (I) で表わされる部分がビニル単  
量体に含まれるときは、R<sub>1</sub>またはR<sub>2</sub>のいづれ  
かは単なる結合または連結基をあらわし、これを  
介して一般式 (I) で表わされる部分はビニル基  
に結合する。

8. 発明の詳細な説明

本発明は、ハロゲン化銀によつて酸化された芳  
香族一般アミンの酸化生成物とカップリング反応  
して新規なマゼンタ色画像を形成する画像形成法  
に関する。さらに詳しくは新規なマゼンタカプラー

ーである。H-ピラゾロ〔ノ、ターb〕ーノ、2、  
4-トリアゾールを使用する画像形成法に関する。

露光されたハロゲン化銀を酸化剤として、酸化  
された芳香族ノ級アミン系カラー現像主剤とカプ  
ラーが反応して、インドフェノール、インドアニ  
リン、インダミン、アゾメチン、フェノキサジン、  
フェナジン及びそれに類する色素ができ、色画像  
が形成されることは良く知られている。

これらのうち、マゼンタ色画像を形成するため  
にはターピラゾロン、シアノアセトフェノン、イン  
ダゾロン、ピラゾロベンズイミダゾール、ピラ  
ゾロトリアゾール系カプラーが使われる。

従来、マゼンタ色画像形成カプラーとして広く  
実用に供され、研究が進められていたのはほとん  
どターピラゾロン類であつた。ターピラゾロン系  
カプラーから形成される銀像は暗、光に対する堅  
牢性に優れているが、430nm付近に黄色成分  
を有する不要吸収が存在して色にどりの原因  
となつている事が知られていた。

この黄色成分を減少させるマゼンタ色画像形成

骨核として英国特許1047,612号に記載さ  
れるピラゾロベンズイミダゾール骨核、米国特許  
3770,447号に記載されるインダゾロン骨  
核、また米国特許3,723,067号に記載さ  
れるピラゾロトリアゾール骨核が提案されている。

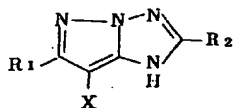
しかしながらこれらの特許に記載されているマ  
ゼンタカプラーは、ゼラチンのような親水性保銀  
コロイド中に分散されたかたちで、ハロゲン化銀  
乳剤に混合するとき、不満足の色画像しか与えな  
かつたり、高沸点有機溶媒への溶解性が低かつた  
り、合成的に困難であつたり、普通の現像液では  
比較的ひくいカップリング活性しか有さなかつた  
りして未だ不満足のものである。

本発明の発明者は、ターピラゾロン系カプラー  
の色相上最大の欠点である430nm付近の副吸  
収を示さない新しいタイプのマゼンタ色画像カプ  
ラーを和々提案した結果、短波長側に副吸収を示  
めさなく、色像の堅牢性の高く、合成的にも容易  
な一辺のカプラー群に到達した。したがつて本発  
明の目的は、色再現上優れ、発色速度、最大発色

濃度に優れ、合成的にも優れ、カップリング活性  
位に離脱基を導入することによつて、いわゆる2  
当量化でき、使用銀量も削減できる新規なマゼン  
タ色画像形成カプラーを提供し、これらのカプ  
ラーを使用したマゼンタ色画像形成法を提供するこ  
とにある。

前記の目的は、

下記一般式(Ⅰ)で表わされるカプラーまたは  
ノおよび一般式(Ⅰ)であらわされる部分を分子  
内に有するビニル単量体より誘導される重合体も  
しくは共重合体ポリマーカプラーの存在下でハロ  
ゲン化銀感光材料を芳香族ノ級アミンを含む現像  
液で現像することを特徴とするカラー画像形成方  
法により達成された。



一般式(Ⅰ)

但し、式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>は水素原子、ハロゲン  
原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基、シ  
アノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシ  
ルアミノ基、アニリノ基、ウレイド基、スルファ  
モイルアミノ基、カルバモイルアミノ基、アルキ  
ルチオ基、アリールチオ基、アルコキシカルボニ  
ルアミノ基、スルホンアミド基、カルバモイル基、  
スルファモイル基、スルホニル基、アルコキシカル  
ボニル基、を表わし、Xは水素原子、ハロゲン  
原子、カルボキシ基、または酸素原子、窒素原子  
もしくはイオウ原子を介してカップリング位の炭  
素と結合する基でカップリング離脱する基を表わ  
し、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>またはXが2価の基となりビス体  
を形成してもよく、

また一般式(Ⅰ)で表わされる部分がビニル単  
量体に含まれるときは、R<sub>1</sub>またはR<sub>2</sub>のいずれ  
かは単なる結合または遊離基をあらわし、これを  
介して一般式(Ⅰ)で表わされる部分はビニル基  
に結合する。

さらに詳しくは、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>は各々水素原子、

ハロゲン原子(例えば、塩素原子、臭素原子、等)、アルキル基(例えば、メチル基、プロピル基、1-ブチル基、トリフルオロメチル基、トリデシル基、3-(2,4-ジ-1-アミルフェノキシ)プロピル基等)、アリール基(例えば、フェニル基、4-1-ブチルフェニル基、2,4-ジ-1-アミルフェニル基、4-テトラデカンアミドフェニル基、等)、ヘテロ環基(例えば、2-フリル基、2-チエニル基、2-ピリミジニル基、2-ベンゾチアゾリル基、等)、シアノ基、アルコキシ基(例えば、メトキシ基、エトキシ基、2-メトキシエトキシ基、2-ドデシルエトキシ基、2-メタンスルホンエトキシ基、等)、アリールオキシ基(例えば、フェノキシ基、2-メチルフェノキシ基、4-1-ブチルフェノキシ基、等)、アシルアミノ基(例えば、アセトアミド基、ベンズアミド基、テトラデカンアミド基、 $\alpha$ -(2,4-ジ-1-アミルフェノキシ)ブチルアミド基、 $\gamma$ -(3-1-ブチル-4-ヒドロキシフェノキシ)ブチルアミド基、 $\alpha$ -(4-(4-ヒドロキ

シフェニルスルホン)フェノキシ)デカンアミド基、等)、アニリノ基(例えばフェニルアミノ基、2-クロロアニリノ基、2-クロロ-5-テトラデカンアミドアニリノ基、2-クロロ-5-ドデシルオキシカルボニルアニリノ基、N-アセチルアニリノ基、2-クロロ-5-( $\alpha$ -(3-1-ブチル-4-ヒドロキシフェノキシ)ドデカンアミド)アニリノ基、等)、ウレイド基(例えば、フェニルウレイド基、メチルウレイド基、N、Nのジブチルウレイド基、等)、スルファモイルアミノ基(例えば、N、N-ジプロピルスルファモイルアミノ基、N-メチル-N-デシルスルファモイルアミノ基、等)、アルキルチオ基(例えば、メチルチオ基、オクチルチオ基、テトラデシルチオ基、2-フェノキシエチルチオ基、3-フェノキシプロピルチオ基、3-(4-1-ブチルフェノキシ)プロピルチオ基、等)、アリールチオ基(例えば、フェニルチオ基、2-ブトキシ-5-1-オクチルフェニルチオ基、3-ペンタデシルフェニルチオ基、2-カルボキシフェニルチ

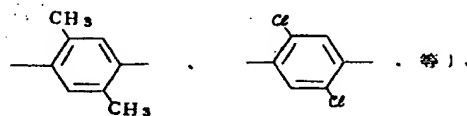
オ基、4-テトラデカンアミドフェニルチオ基、等)、アルコキシカルボニルアミノ基(例えば、メトキシカルボニルアミノ基、テトラデシルオキシカルボニルアミノ基、等)、スルホンアミド基(例えば、メタンスルホンアミド基、ヘキサデカンスルホンアミド基、ベンゼンスルホンアミド基、ドデシルスルホンアミド基、オクタデカンスルホンアミド基、2-メチルオキシ-5-1-ブチルペンゼンスルホンアミド基、等)、カルバモイル基(例えば、N-エチルカルバモイル基、N、N-ジブチルカルバモイル基、N-(2-ドデシルオキシエチル)カルバモイル基、N-メチル-N-ドデシルカルバモイル基、N-(3-(2,4-ジ-1-アミルフェノキシ)プロピル)カルバモイル基、等)、スルファモイル基(例えば、N-エチルスルファモイル基、N、N-ジプロピルスルファモイル基、N-(2-ドデシルオキシエチル)スルファモイル基、N-エチル-N-ドデシルスルファモイル基、N、N-ジエチルスルファモイル基、等)、スルホン基(例えば、

メタンスルホン基、オクタンスルホン基、ベンゼンスルホン基、トルエンスルホン基、等)、アルコキシカルボニル基(例えば、メトキシカルボニル基、ブチルオキシカルボニル基、ドデシルカルボニル基、オクタデシルカルボニル基、等)を表わし、Xは水素原子、ハロゲン原子(例えば、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等)、カルボキシ基、または酸素原子で置換する基(例えば、アセトキシ基、プロパノイルオキシ基、ベンゾイルオキシ基、2,4-ジクロロベンゾイルオキシ基、エトキシオキサロイルオキシ基、ピルビニルオキシ基、シンナモイルオキシ基、フェノキシ基、4-シアノフェノキシ基、4-メタンスルホンアミドフェノキシ基、4-メタンスルホンフェノキシ基、 $\alpha$ -ナフトキシ基、3-ペンタデシルフェノキシ基、ベンジルオキシカルボニルオキシ基、エトキシ基、2-シアノエトキシ基、ベンジルオキシ基、2-フェネチルオキシ基、2-フェノキシエトキシ基、5-フェニルテトラゾリルオキシ基、2-ベンゾチアゾリルオキシ基、等)、窒素

原子で連結する基（例えば、ベンゼンスルホンアミド基、N-エチルトルエンズルホンアミド基、ペプタフルオロブタンアミド基、2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロベンズアミド基、オクタンスルホンアミド基、p-シアノフェニルウレイド基、N, N-ジエチルスルファモノイルアミノ基、ノ-ビペリジル基、5, 5-ジメチル-2, 4-ジオキソ-3-オキサゾリジニル基、ノ-ベンジル-エトキシ-3-ニヒタントイニル基、2N-ノ-ジオキソ-3(2H)-オキソ-ノ, 2-ベンゾイソチアゾリル基、2-オキソ-ノ, 2-ジヒドロ-ノ-ビリジニル基、イミダゾリル基、ピラゾリル基、3, 5-ジエチル-ノ, 2, 4-トリアゾール-ノ-イル、5-または6-プロモ-ベンゾトリアゾール-ノ-イル、5-メチル-ノ, 2, 3, 4-トリアゾール-ノ-イル基、ベンズイミダゾリル基、第1イオウ原子で連結する基（例えば、フェニルチオ基、2-カルボキシフェニルチオ基、2-メトキシ-5-ノ-オクタルフエニルチオ基、4-メタンスルホニルフェニルチ

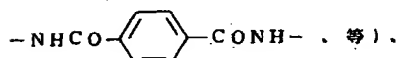
オ基、4-オクタンスルホンアミドフェニルチオ基、ベンジルチオ基、2-シアノエチルチオ基、ノ-エトキシカルボニルトリデシルチオ基、5-フェニル-2, 3, 4, 5-テトラゾリルチオ基、2-ベンゾチアゾリル基、等）を表わす。

R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、またはXが2個の基となつてビス体を形成する2個の基をさらに詳しく述べれば、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>は置換または無置換のアルキレン基（例えば、メチレン基、エチレン基、ノ, ノ-デシレン基、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、等）、置換または無置換のフェニレン基（例えば、ノ, 4-フェニレン基、ノ, 3-フェニレン基、

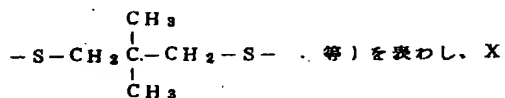


-NHCO-R<sub>3</sub>-CONH-基（R<sub>3</sub>は置換または無置換のアルキレン基またはフェニレン基を表わし、例えば-NHCOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CONH-、  

$$\text{-NHCOCH}_2\text{-}\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}\text{-CH}_2\text{CONH-}$$

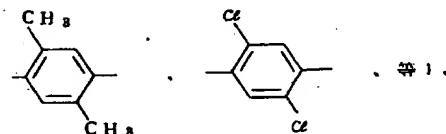


-S-R<sub>3</sub>-S-基（R<sub>3</sub>は置換または無置換のアルキレン基を表わし、例えば、-S-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-S-

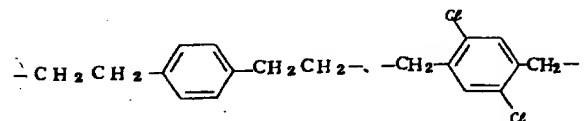
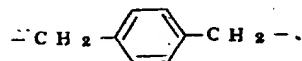


は上記ノ個の基を適当なところで2個の基にしたものを表わす。

一般式(1)であらわされるものがビニル単量体に含まれる場合のR<sub>1</sub>あるいはR<sub>2</sub>のいずれかがあらわす連結基は、アルキレン基（置換または無置換のアルキレン基で、例えば、メチレン基、エチレン基、ノ, ノ-デシレン基、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、等）、フェニレン基（置換または無置換のフェニレン基で、例えば、ノ, 4-フェニレン基、ノ, 3-フェニレン基、

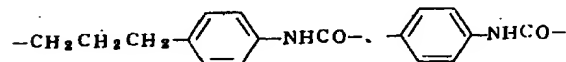
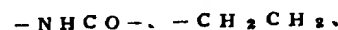


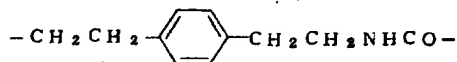
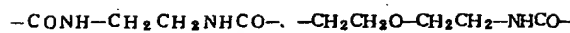
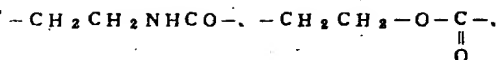
-NHCO-, -CONH-, -O-, -OCO-およびアララルキレン基（例えば、



等）から選ばれたものを組合せて成立する基を含む。

好ましい連結基としては以下のものがある。





なおビニル基は一般式(1)であらわされるものの以外に置換基をとつてもよく、好ましい置換基は水素原子、塩素原子、または炭素数1~4個の低級アルキル基(例えばメチル基、エチル基)を要する。

一般式(1)であらわされるものを含む単体は芳香族一級アミン現像薬の酸化生成物とカップリングしない非発色性エチレン様単体と共重合ポリマーを作つてもよい。

芳香族一級アミン現像薬の酸化生成物とカップリングしない非発色性エチレン様単体としてはアクリル酸、 $\alpha$ -クロロアクリル酸、 $\alpha$ -アルファアクリル酸(例えばメタアクリル酸など)およびこれらのアクリル酸類から誘導されるエステルもし

くはアミド(例えばアクリルアミド、*n*-ブチルアクリルアミド、*t*-ブチルアクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、メタアクリルアミド、メチルアクリレート、エチルアクリレート、*n*-プロピルアクリレート、*n*-ブチルアクリレート、*t*-ブチルアクリレート、*iso*-ブチルアクリレート、*2*-エチルヘキシルアクリレート、*n*-オクチルアクリレート、ラウリルアクリレート、メチルメタアクリレート、エチルメタアクリレート、*n*-ブチルメタアクリレートおよび $\beta$ -ヒドロキシメタアクリレート)、メチレンジビスアクリルアミド、ビニルエステル(例えばビニルアセテート、ビニルプロピオネートおよびビニラウレート)、アクリロニトリル、メタアクリロニトリル、芳香族ビニル化合物(例えばスチレンおよびその誘導体、ビニルトルエン、ジビニルベンゼン、ビニルアセトフェノンおよびスルホスチレン)、イタコン酸、シトラコン酸、クロトン酸、ビニリデンクロライド、ビニルアルキルエーテル(例えばビニルエチルエーテル)、マレイン酸、無水マ

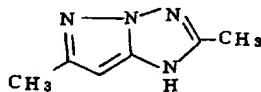
レイン酸、マレイン酸エステル、*N*-ビニル-2-ピロリドン、*N*-ビニルピリジン、および2-および4-ビニルピリジン等がある。ここで使用する非発色性エチレン様不飽和単体は2種以上を一緒に使用することもできる。例えば*n*-ブチルアクリレートとメチルアクリレート、スチレンとメタアクリル酸、メタアクリル酸とアクリルアミド、メチルアクリレートとジアセトンアクリルアミド等である。

ポリマーカラーカプラー分野で周知の如く、固体水不溶性単体カプラーと共重合させるための非発色性エチレン様不飽和単体は形成される共重合体の物理的性質および/または化学的性質例えば溶解度、写真コロイド組成物の結晶剤例えばセラチンとの相溶性、その可塑性、熱安定性等が好影響を受けるように選択することができる。

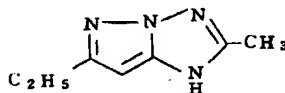
本発明に用いられるポリマーカプラーは水可溶性のものでも、水不溶性のものでもよいが、その中でも特にポリマーカプラーラテックスが好ましい。

本発明にかかる代表的なマゼンタカプラーの具体例を示すが、これらによつて限定されるものではない。

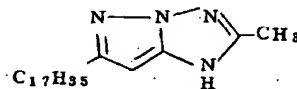
(1)



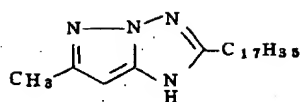
(2)



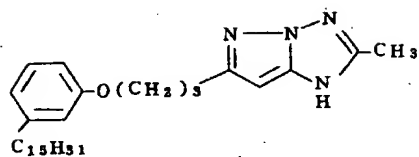
(3)



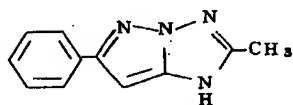
(4)



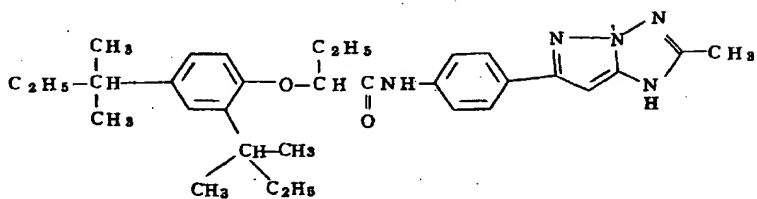
(5)



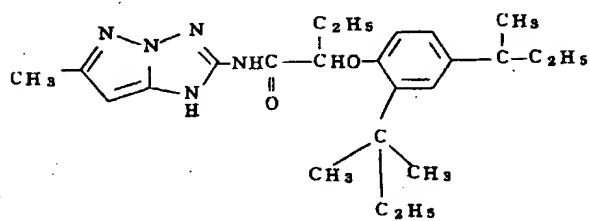
(6)



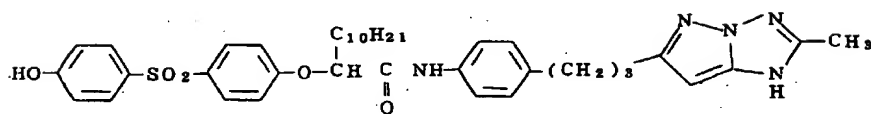
(7)



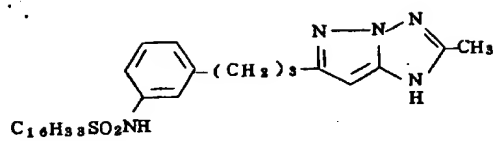
(8)



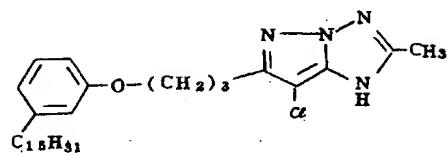
(9)



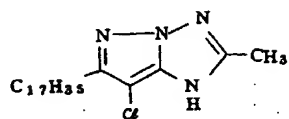
00



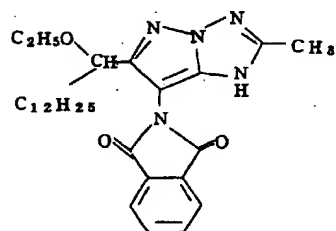
03



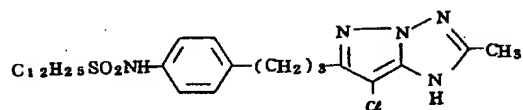
01



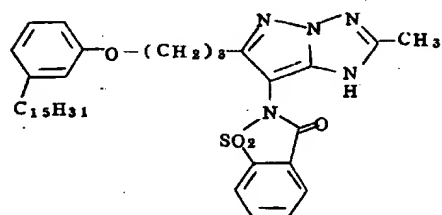
04



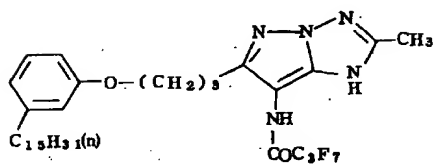
02



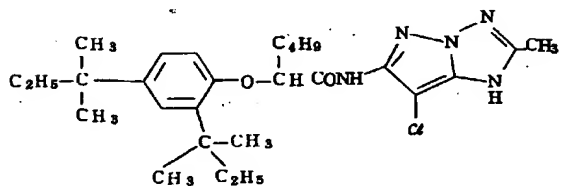
05



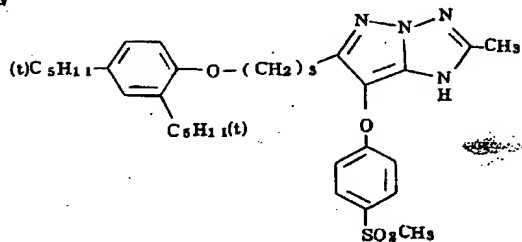
06

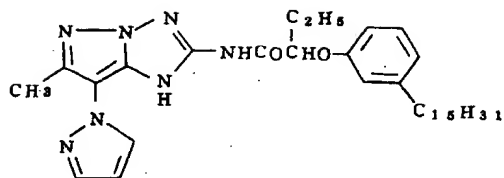


07

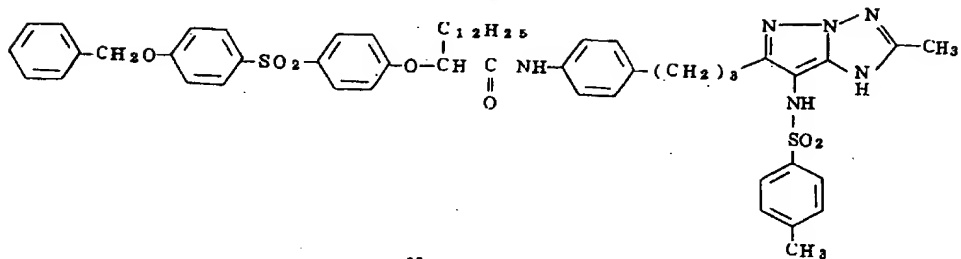


08

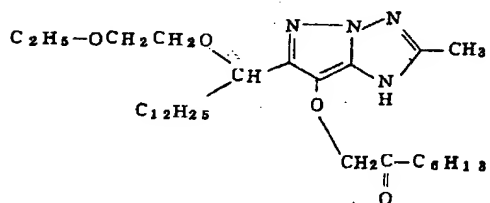




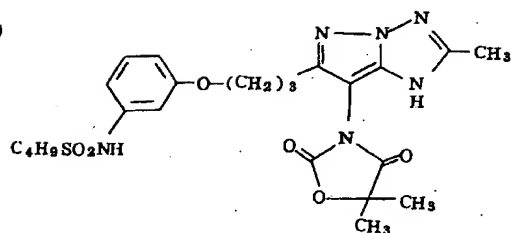
20



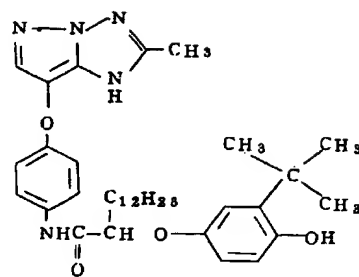
20



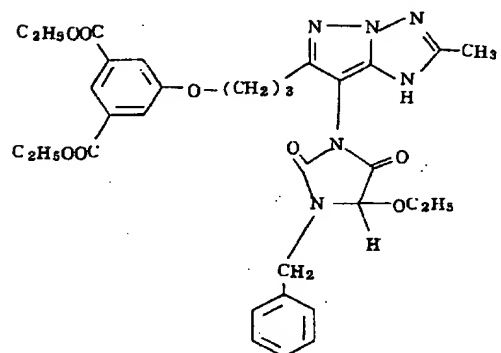
22



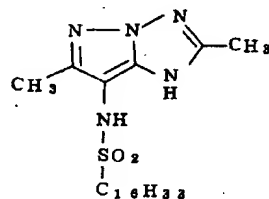
24



23

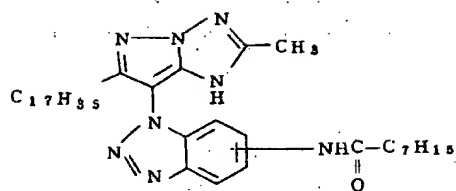


25

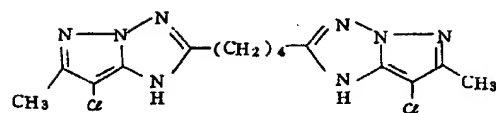




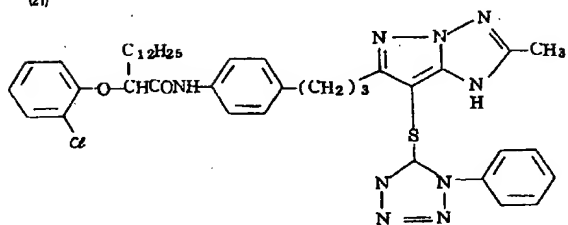
25



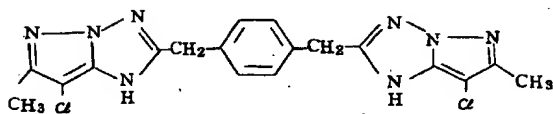
26



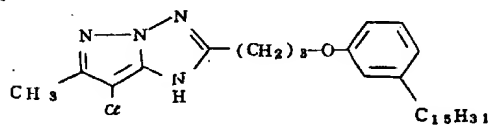
27



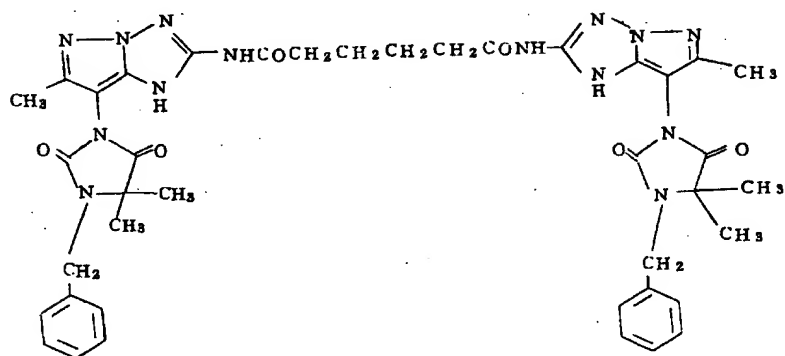
28



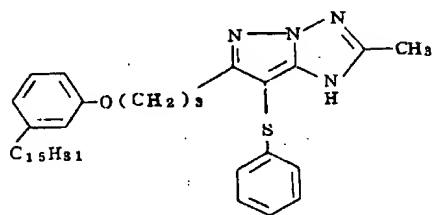
29

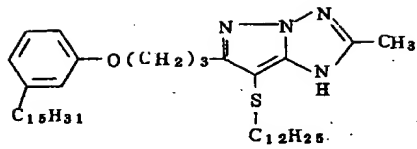


30



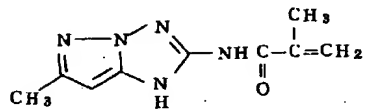
31



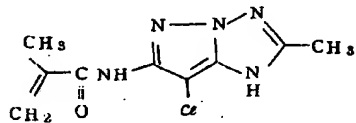


以下は単量体の好ましい例である。

39

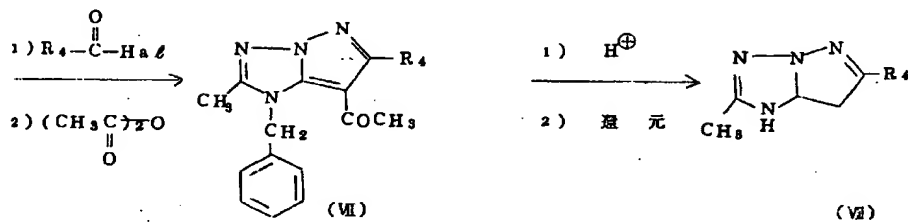
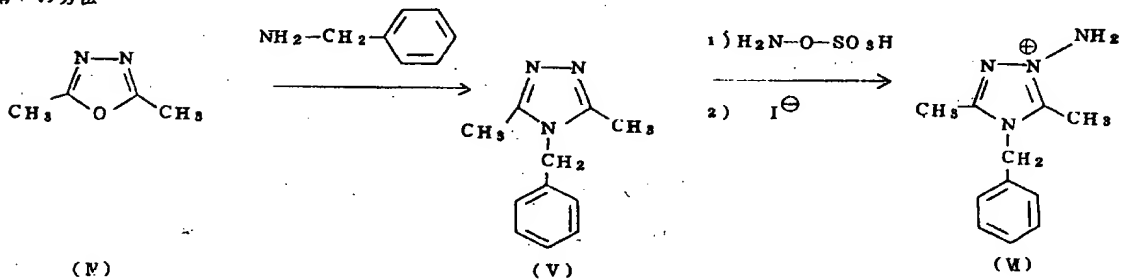


39

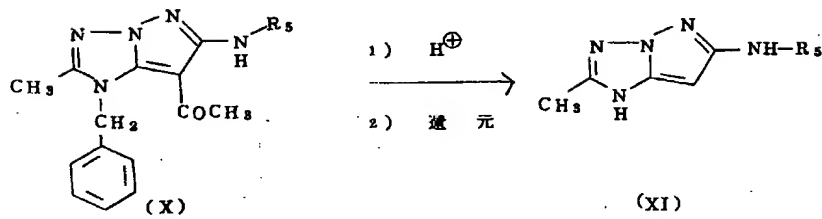
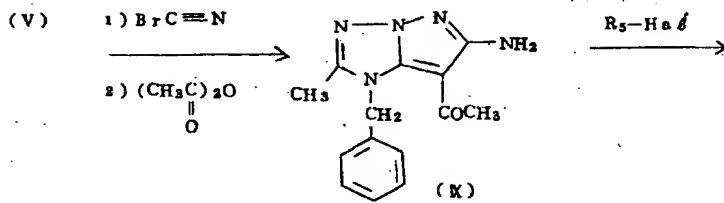


本発明のカプラーは一般的に下記に示す3つの方法で合成することができる。

# 第1の方法



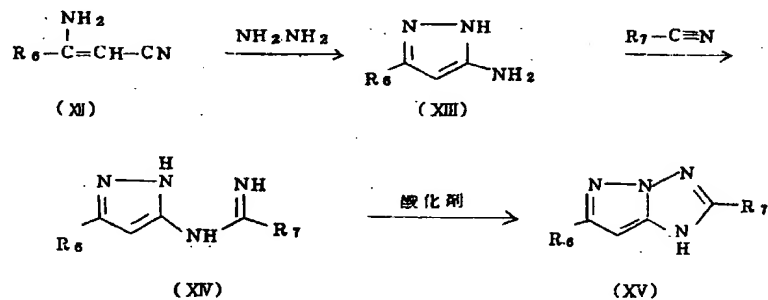
(R<sub>4</sub>はアルキル基、アリール基、ヘテロ環基を表わし、H a δはハロゲン原子を表わす。)



(R<sub>5</sub>はアシル基、スルホニル基、アルコキシカルボニル基、イソシアネート、スルファモイル基、カルバモイル基を表わし、H $\alpha\beta$ はハロゲン原子を表わす。)

上記出発原料(V)は、B. e. r. 32巻、77、7頁(1899年)に記載の方向で合成することができる。

## 第2の方法



(R<sub>6</sub>は、アルキル基、アリール基を表わし、R<sub>7</sub>は、アルキル基、アリール基、アミノ基を表わす。)

上記出発原料(XII)は、Cam. J. Chem., 43 332(1963年)に記載の方法によつて合成することができる。(XIV)から(XV)への酸化剤として四酢酸鉛、過酸化水素等を使用することができる。R<sub>1</sub>がアミノ基の場合には(XV)を原料とし、更に適当なハライド化合物と反応させることにより本発明の請求範囲に含まれる化合物(I)を合成することができる。

#### 第3の方法

この項ではポリマーカブラーの一般的合成法について記す。

溶媒への押出、濃縮、あるいは水への注加によつて重合体を単離することができる。また乳化重合法については米国特許3,370,952号に記載の方法で合成することができる。

カップリング離脱基の一般的な導入法について記す。

#### (1) 酸素原子を連結する方法

本発明の4当量母核カブラー、イミダゾ〔1, 2-b〕ピラゾール型カブラーを実施例1に示すような方法で色素を形成させ、それを酸触媒の存在下で加水分解しケトン体とし、このケトン体をp-d-炭素を触媒とする水素添加、Zn-酢酸による還元または水素化ホウ素ナトリウムによる還元で、7-ヒドロキシイミダゾ〔1, 2-b〕ピラゾールを合成することが出来る。これを各種ハライドと反応させて目的とする酸素原子を連結したカブラーが合成できる。(米国特許3,926,631号、特開昭57-70817号参照)

#### (2) 窒素原子を連結する方法

窒素原子を連結する方法には大きく分けて3つ

ポリマーカブラーの合成法については溶液重合および乳化重合について記すが、まず溶液重合については米国特許3,451,820号、特開昭58-28745号に記載の方法で合成でき、一般式(I)であらわされる部分を含む単量体カブラーと非芳香性エチレン様単量体(例えばアクリル酸、 $\alpha$ -クロロアクリル酸、メタアクリル酸のようなアルアクリル酸またはそのアクリル酸から誘導されるエステルもしくはアミド(例えばアクリルアミド、n-ブチルアクリルアミド、n-ブチルメタアクリレート、メチルメタアクリレート、エチルメタアクリレート、等))を適当な比率で、可溶性有機溶媒(例えば、ジオキサン、メチルセルソルブ、等)に溶解または混合し、適当な温度(30~100°位)重合開始(物理的作用として、紫外線、高エネルギー輻射等によるか化学的作用としてパーサルフェート、過酸化水素、ベンゾイルパーオキシド、アゾビスアルキロニトリル等の開始剤によるフリーラジカルの生成によつて開始)することができる。重合反応終了後、有機

の方法がある。第1の方法は、米国特許3,419,391号に記載されているように適当なニトロソ化剤でカップリング活性位をニトロソ化し、それを適当な方法で還元(例えば、p-d-炭素等を触媒とする水素添加法、塩化第一スズ等を使用した化学還元法)し、7-アミノイミダゾ〔1, 2-b〕ピラゾールとして各種ハライドと反応させ、主としてアミド化合物は合成できる。

第2の方法は、米国特許第3,725,067号に記載の方向、すなわち：適当なハロゲン化剤、例えば、塩化スルフルル、塩素ガス、臭素、N-クロロコハク酸イミド、N-ブromoコハク酸イミド等によつて7位をハロゲン化し、その後、特公昭56-45135号に記載の方法で窒素ヘテロ環を適当な塩基触媒、トリエチルアミン、水酸化ナトリウム、ザアザビシクロ〔2, 2, 2〕オクタン、無水炭酸カリウム等の存在下で置換させ、7位に窒素原子で連結したカブラーを合成することができる。酸素原子で連結した化合物のうち、7位にフェノキシ基を有する化合物もこの方法で

合成することができる。

第3の方法は、6πまたは10π電子系芳香族置換ヘテロ環を7位に導入する場合に有効な方法で、特公昭57-36577号に記載されているように前記第2の方法で合成した7-ハロゲン体に対して2倍モル以上の6πまたは10π電子系芳香族置換ヘテロ環を添加し50°～150°Cで無溶媒加熱するか、またはジメチルホルムアミド、スルホランまたはヘキサメチルホスホトリアミド等非プロトン性極性溶媒中、30°～150°で加熱することによつて7位に置換原子で置換した芳香族置換ヘテロ環基を導入することができる。

### (3) イオウ原子を連結する方法

芳香族メルカプトまたはヘテロ環メルカプト基が7位に置換したカブラーは米国特許3,227,554号に記載の方法、すなわちアリールメルカプタン、ヘテロ環メルカプタンおよびその対応するジスルフィドをハロゲン化炭化水素系溶媒に溶解し、塩素または塩化スルニルでスルフェニル

クロリドとし非プロトン性溶媒中に溶解した4当量イミダゾ〔1,2-b〕ピラゾール系カブラーに添加し合成することが出来る。アルキルメルカプト基を7位に導入する方法としては米国特許4,264,723号記載の方法、すなわちカブラーのカップリング活性位置にメルカプト基を導入し、このメルカプト基にハライドを作用させる方法とS-(アルキルチオ)イソチオ尿素、塩酸塩(または臭素塩)によつて一工段で合成する方法とが有効である。

合成例1(例示カブラー1)

1H-2,6-ジメチルピラゾ〔1,5-b〕-1,2,4-トリアゾールの合成

テトラアセチルヒドラジンの熱分解により得られる2,5-ジメチル-1,3,4-オキサジアゾールとベンジルアミンを110°Cで4時間反応させた所、73%の収率で4-ベンジル-3,5-ジメチル-1,2,4-トリアゾールを得ることができた。融点125～127°C

このトリアゾール75gと、ヒドロキシルアミ

ン-0-スルホン酸66gと水酸化カリウム40gから得られたヒドロキシルアミン-0-スルホン酸カリウムの水溶液を80°～90°Cで4時間反応する。室温に戻した後、50%の炭酸カリウム水溶液でpH8～9に調節する。生成した硫酸カリウムを分別し、母液をクロロホルムで3回抽出する。このクロロホルム抽出液から44g(59%)の生成物質であるトリアゾールが回収された。水層を氷冷下57%ヨウ化水素酸水溶液でpH3にすると結晶が析出する。その結晶を分別し、-20°Cでエタノールから再結晶することにより39g(31%)のN-アミノトリアゾニウムアイオダイドが淡黄色結晶として得られた。融点180～181°C

核磁気共鳴スペクトル(CDC<sub>3</sub>+DMSO-d<sub>6</sub>)

2.39(3H, S) 2.67(3H, brs)  
5.35(2H, S) 6.66(1H, -NH)  
7.0～7.2(2H) 7.2～7.46

(4H, -NHを含む)

N-アミノトリアゾニウムアイオダイド8gを

50mlのDMFに溶かし、40mlの無水酢酸を加え、120°Cに加熱する。その後酢酸ナトリウム12.5gを加え、120°～130°で4時間攪拌する。エバポレーターにより、DMFと無水酢酸を除去後飽和の炭酸ナトリウム水溶液で塩基性とした後クロロホルムで抽出する。無水硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を除去すると褐色の油状物が得れた。これを、n-ヘキサノール-酢酸エチルの溶媒系でシリカゲルカラムにより精製すると2g(30%)の7-アセチル-1-ベンジル-2,6-ジメチルピラゾ〔1,5-b〕-1,2,4-トリアゾールを得ることができた。融点105～107°C

核磁気共鳴スペクトル(CDC<sub>3</sub>)

2.36(3H, S) 2.43(3H, S)  
2.60(3H, S) 5.80(2H, S)  
7.0～7.2(2H) 7.2～7.36  
(3H)

7-アセチル-1-ベンジル-2,6-ジメチルピラゾ〔1,5-b〕-1,2,4-トリア

ゾール、2gを20mlのエタノールに溶かし、その中へ20mlの濃塩酸を加え、加熱還流する。約6時間後エタノールを減圧留去し、飽和の重ソル水で塩基性にした後酢酸エチルで抽出するとほぼ純粋な脱アセチル化したノベンジル-2, 6-ジメチルピラゾロ〔1, 5-b〕-1, 2, 4-トリアゾール1.6g(95%)を得ることができた。融点87~88℃

核磁気共鳴スペクトル(CDCI<sub>3</sub>)

2.32(3H, S) 2.44(3H, S)

5.02(2H, S) 5.22(1H, S)

7.10~7.40(5H)

ノベンジル-2, 6-ジメチルピラゾロ〔1, 5-b〕-1, 2, 4-トリアゾール1.6gを液体アンモニア中、約0.8gの金属ナトリウムと反応させると目的とするカプラー、ノベンジル-2, 6-ジメチルピラゾロ〔1, 5-b〕-1, 2, 4-トリアゾール、0.67g(70%)が無色の結晶として得られた。融点274~275℃(分解)

元素分析 136(M<sup>+</sup>, 100%)

元素分析値	C(%)	H(%)	N(%)
理論値	52.93	5.92	41.15
測定値	52.85	6.02	41.01

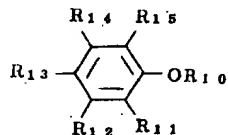
核磁気共鳴スペクトル(CDCI<sub>3</sub>:ピラゾン-d<sub>5</sub>=1:1)  
2.35(3H, S) 2.43(3H, S) 5.50(1H, S)

合成例2(例示カプラー)

合成例1で示したN-アミノトリアゾニウムフイオダイドにノベンジルの4-(3-ペンタデシルフェノキシ)ブチルクロライドを加え、DMF中室温から徐々に20℃まで加熱する。そして、6当量の酢酸ナトリウムと過剰の無水酢酸を加え120℃から130℃の間で約6時間加熱する。合成例1に示したと同様の後処理をして精製することにより、約30%の収率で7-アセチル-ノベンジル-2-メチル-6-(3-ペンタデシルフェノキシ)プロピルピラゾロ〔1, 5-b〕-1, 2, 4-トリアゾールを得ることができた。これから6-(3-ペンタデシルフェノキシ)プロピルピラゾロ〔1, 5-b〕-1, 2, 4-トリアゾールは、合成例1の方法と同様の方法により合成することができた。

本発明に用いられるマゼンタカプラーから形成されるマゼンタ色顔料は下記一般式で表わされる色微安定化剤と併用することによつて耐光堅牢性が向上する。

一般式



但し、R10は水素原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基を表わし、R11、R12、R13、R14、R15は各々水素原子、ヒドロキシ基、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アシルアミノ基を表わし、R13はアルキル基、ヒドロキシ基、アリール基、アルコキシ基を表わす。またR10とR11は互いに閉環し、5員または6員環を形成してもよく、その時のR12はヒドロキシ基、アルコキシ基を表わす。さらにまたR10とR11が閉環し、メチレンジオキシ環

を形成してもよい。さらにまたR13とR14が閉環し、5員の炭化水素環を形成してもよく、その時のR10はアルキル基、アリール基、ヘテロ環基を表わす。

これらの化合物は、米国特許3,935,016号、同3,982,944号、同4,254,216号明細書、特開昭55-21,004号、同54-145,530号明細書、英国特許公開2,077,455号、同2,062,888号明細書、米国特許3,764,337号、同3,432,300号、同3,574,627号、同3,573,050号明細書、特開昭52-15,223号、同53-20327号、同53-17,729号、同55-6321号明細書、英国特許1,347,556号、英国特許公開2,066,975号明細書、特公昭54-12,337号、同48-31,625号明細書、米国特許3,700,455号明細書に記載された化合物を含む。

本発明の好ましい実施態様は本発明のカプラー

を含んだハロゲン化銀カラー感光材料である。

本発明のカプラーは感光材料へ添加してもよいし、発色現像浴に添加して用いてもよい。感光材料への添加量はハロゲン化銀ノモリ当り $2 \times 10^{-3}$ モル $\sim 5 \times 10^{-1}$ モル、好ましくは $1 \times 10^{-2}$  $\sim 5 \times 10^{-1}$ モルであり、ポリマーカプラーの場合には発色部分が上記の量だけ入るようにポリマーカプラーの添加量を調節すればよく、発色現像薬に添加して用いるときは浴1000cc当り、0.001 $\sim$ 0.1モル、好ましくは0.01 $\sim$ 0.05モルが適当である。

本発明において本発明のカプラーの他に用いることのできるカプラー類としては以下の如き色素形成カプラー、即ち、発色現像処理において芳香族ノ級アミン現像薬（例えば、フェニレンジアミン誘導体や、アミノフェノール誘導体など）との酸化カップリングによつて発色しうる化合物を、例えばマセンタカプラーとして、 $\gamma$ -ピラゾロンカプラー、ピラゾロベンツイミダゾールカプラー、シアノアセチルクマロンカプラー、開鎖アシルア

セトニトリルカプラー等があり、イエローカプラーとして、アシルアセトアミドカプラー（例えばベンゾイルアセトアニリド類、ビバロイルアセトアニリド類）、等があり、シアンカプラーとして、ナフトールカプラー、及びフェノールカプラー等がある。これらのカプラーは分子中にバラスト基とよばれる疎水基を有する非拡散性のもの、またはポリマー化されたものが望ましい。カプラーは、銀イオンに対し4当量性あるいは2当量性のどちらでもよい。又、色補正の効果をもつカラーカプラー、あるいは現像にともなつて現像抑制剤を放出するカプラー（いわゆるDIRカプラー）であつてもよい。

又、DIRカプラー以外にも、カップリング反応の生成物が無色であつて、現像抑制剤を放出する無色DIRカップリング化合物を含んでもよい。

上記カプラー等は、感光材料に求められる特性を満足するために同一層に二種以上を併用することもできるし、同一の化合物を異なつた2層以上

に添加することも、もちろん差支えない。

カプラーをハロゲン化銀乳剤層に導入するには公知の方法、例えば米国特許2,322,027号に記載の方法などが用いられる。例えばフタル酸アルキルエステル（ジブチルフタレート、ジオクチルフタレート）、リン酸エステル（ジフェニルフオスフェート、トリフェニルフオスフェート、トリクレシルフオスフェート、ジオクチルブチルフオスフェート）、クエン酸エステル（例えばアセチルクエン酸トリブチル）、安息香酸エステル（例えば安息香酸オクチル）、アルキルアミド（例えばジエチラウリルアミド）、脂肪酸エステル類（例えばジブチルキシエチルサクシネート、ジエチルアゼレート）、トリメチン酸エステル類（例えばトリメチン酸トリブチル）など、又は沸点約30°Cないし150°Cの有機溶媒、例えば酢酸エチル、酢酸ブチルの如き低級アルキルアセテート、プロピオン酸エチル、2級ブチルアルコール、メチルイソブチルケトン、 $\beta$ -エトキシエチルアセテート、メチルセロソルブアセテート

等に溶解したのち、親水性コロイドに分散される。上記の高沸点有機溶媒と低沸点有機溶媒とは混合して用いてもよい。

又、特公昭51-39853号、特開昭51-39943号に記載されている重合物による分散法も使用することができる。

カプラーがカルボン酸、スルホン酸の如き酸基を有する場合には、アルカリ性水溶液として親水性コロイド中に導入される。

ポリマーカプラーラテックスは単量体カプラーの重合で作つた親水性ポリマーカプラーをいつたん取り出したのち、改めて有機溶媒に溶かしたものをラテックスの形で親水性コロイド中に分散してもよいし、重合で得られた親油性ポリマーカプラーの溶液を直接ラテックスの形で分散してもよい。あるいは乳化重合法で作つたポリマーカプラーラテックスさらには層構造ポリマーカプラーラテックスを直接ゼラチンハロゲン化銀乳剤に加えてよい。

水可溶性ポリマーカプラーについては米国特許

3, 155, 510号、同3, 221, 552号、同3, 299, 013号、RD-19033等に記載の方法で作ることができ、ポリマーカプラーラテックスについては、親油性ポリマーカプラーをゼラチン水溶液中にラテックスの形で分散する方法については米国特許3, 451, 820号に、乳化重合法で作ったポリマーカプラーラテックスを直接ゼラチンハロゲン化銀乳剤に加える方法については米国特許4, 080, 211号、同3, 370, 952号、同3, 926, 436号、同3, 767, 412号、英国特許1, 247, 688号に記載されている方法で作ることができる。

これらの方法はホモ重合体の形成および共重合体の形成にも応用できる。

235号、特公昭50-23813号等に記載されている。

本発明を用いて作られる感光材料には、親水性コロイド層に紫外線吸収剤を含んでもよい。例えば、アリール基で置換されたベンゾトリアゾール化合物（例えば米国特許3, 533, 794号に記載のもの）、4-チアゾリドン化合物（例えば米国特許3, 314, 794号、同3, 352, 681号に記載のもの）、ベンゾフェノン化合物（例えば特開昭46-2784号に記載のもの）、ケイヒ酸エステル化合物（例えば米国特許3, 705, 805号、同3, 707, 375号に記載のもの）、ブタジエン化合物（例えば米国特許4, 045, 229号に記載のもの）、あるいは、ベンゾオキシドール化合物（例えば米国特許3, 700, 455号に記載のもの）を用いることができる。さらに、米国特許3, 499, 762号、特開昭54-48535号に記載のものも用いることができる。紫外線吸収性のカプラー（例えばα-ナフトール系のシアン色素形成カプラー）や、

使用する写真用カラー発色剤は、中間スケール画像をあたえるように選ぶと都合がよい。シアン発色剤から形成されるシアン染料の最大吸収帯は約600から720nmの間であり、マゼンタ発色剤から形成されるマゼンタ染料の最大吸収帯は約500から580nmの間であり、黄色発色剤から形成される黄色染料の最大吸収帯は約400から480nmの間であることが好ましい。

本発明を用いて作られる感光材料は、色カブリ防止剤として、ハイドロキノン誘導体、アミノフェノール誘導体、没食子酸誘導体、アスコルビン酸誘導体などを含有してもよく、その具体例は、米国特許2, 360, 290号、同2, 336, 327号、同2, 403, 721号、同2, 418, 613号、同2, 675, 314号、同2, 701, 197号、同2, 704, 713号、同2, 728, 659号、同2, 732, 300号、同2, 735, 765号、特開昭50-92988号、同50-92989号、同50-93928号、同50-110337号、同52-146

紫外線吸収性のポリマーなどを用いてもよい。これらの紫外線吸収剤は特定の層に媒染されていてもよい。

本発明を用いて作られた感光材料には、親水性コロイド層にフィルター染料として、あるいはイラジエーション防止その他種々の目的で水溶性染料を含有していてもよい。このような染料には、オキソノール染料、ヘミオキソノール染料、ステリル染料、メロシアニン染料、シアニン染料及びアゾ染料が包含される。なかでもオキソノール染料；ヘミオキソノール染料及びメロシアニン染料が有用である。用い得る染料の具体例は、英国特許584, 609号、同1, 177, 429号、特開昭48-85130号、同49-99620号、同49-114420号、同52-108, 115号、米国特許2, 274, 782号、同2, 533, 472号、同2, 956, 879号、同3, 148, 187号、同3, 177, 078号、同3, 247, 127号、同3, 540, 887号、同3, 575, 704号、同3, 653, 9



05号、同3、718、472号、同4、071、312号、同4、070、352号に記載されたものである。

本発明に用いられる写真乳剤は、メチン色素類その他によつて分光増感されてもよい。用いられる色素には、シアニン色素、メロシアニン色素、複合シアニン色素、複合メロシアニン色素、ホロポーラーシアニン色素、ヘミシアニン色素、スチリル色素およびヘミオキサゾール色素が包含される。特に有用な色素は、シアニン色素、メロシアニン色素、および複合メロシアニン色素に属する色素である。これらの色素類には、塩基性異節環核としてシアニン色素類に通常利用される核のいずれをも適用できる。すなわち、ピロリン核、オキサゾリン核、チアゾリン核、ピロール核、オキサゾール核、チアゾール核、セリナゾール核、イミダゾール核、テトラゾール核、ビリジン核など；これらの核に脂環式炭化水素環が融合した核；及びこれらの核に芳香族炭化水素環が融合した核、即ち、インドレン核、ベンズインドレン核、

インドール核、ベンズオキサドール核、ナフトオキサゾール核、ベンゾチアゾール核、ナフトチアゾール核、ベンゾセリナゾール核、ベンズイミダゾール核、キノリン核などが適用できる。これらの核は炭素原子上に置換されていてもよい。

メロシアニン色素または複合メロシアニン色素にはケトメチレン構造を有する核として、ピラゾリン-5-オン核、チオヒダントイン核、2-チオオキサゾリジン-2、4-ジオン核、チアゾリジン-2、4-ジオン核、ローダニン核、チオバルビツール酸核などの5~6員異節環核を適用することができる。

有用な増感色素としては例えば、ドイツ特許929、080号、米国特許2、231、658号、同2、493、748号、同2、503、776号、同2、519、001号、同2、912、329号、同3、656、959号、同3、672、897号、同3、694、217号、同4、025、349号、同4、046、572号、英国特許1、242、588号、特公昭44-1403

0号、同52-24844号に記載されたものを挙げることが出来る。

これらの増感色素は単独に用いてもよいが、これらの組合せを用いてもよく、増感色素の組合せは特に、強色増感の目的でしばしば用いられる。その代表例は米国特許2、688、545号、同2、977、229号、同3、397、060号、同3、522、052号、同3、527、641号、同3、617、293号、同3、628、964号、同3、666、480号、同3、672、898号、同3、679、428号、同3、703、377号、同3、769、301号、同3、814、609号、同3、837、862号、同4、026、707号、英国特許1、344、281号、同1、507、803号、特公昭43-4936号、同53-12、375号、特開昭52-110、618号、同53-109、925号に記載されている。

増感色素とともに、それ自身分光増感作用をもたない色素あるいは可視光を実質的に吸収しない

物質であつて、強色増感を示す物質を乳剤中に含んでもよい。例えば、含窒素異節環基で置換されたアミノステル化合物（たとえば米国特許2、933、390号、同3、635、721号に記載のもの）、芳香族有機酸ホルムアルデヒド縮合物（たとえば米国特許3、743、510号に記載のもの）、カドミウム塩、アザインデン化合物などを含んでもよい。米国特許3、615、613号、同3、615、641号、同3、617、295号、同3、635、721号に記載の組合せは特に有用である。

本発明の感光材料の写真処理は、公知の方法のいずれをも用いることができし処理液は公知のものを用いることができる。又、処理温度は通常、18℃から50℃の間に選ばれるが、18℃より低い温度または50℃をこえる温度としてもよい。目的に応じ、銀像を形成する現像処理（黑白写真処理）、或いは、色素像を形成すべき現像処理から成るカラー写真処理のいずれをも適用することが出来る。

カラー現像液は、一般に、発色現像主薬を含むアルカリ性水溶液から成る。発色現像主薬は公知の一般芳香族アミン現像剤、例えばフェニレンジアミン類（例えば4-アミノ-N, N-ジエチルアニリン、3-メチル-4-アミノ-N, N-ジエチルアニリン、4-アミノ-N-エチル-N-β-ヒドロキシエチルアニリン、3-メチル-4-アミノ-N-エチル-N-β-ヒドロキシエチルアニリン、3-メチル-4-アミノ-N-エチル-N-β-メタンスルホアミドエチルアニリン、4-アミノ-3-メチル-N-エチル-N-β-メトキシエチルアニリンなど）を用いることができる。

その他L. F. A. Mason著Photographic Processing Chemistry (Focal Press刊、1966年)のP 226~229、米国特許2,193,015号、同2,592,364号、特開昭48-64933号などに記載のものを用いてもよい。

カラー現像液はその他、アルカリ金属の亜硫酸

塩、炭酸塩、ホウ酸塩、及びリン酸塩の如きpH緩衝剤、臭化物、硫化物、及び有機カブリ防止剤の如き現像抑制剤ないし、カブリ防止剤などを含むことができる。又必要に応じて、硬水軟化剤、ヒドロキシルアミンの如き保恒剤、ベンジルアルコール、ジエチレングリコールの如き有機溶剤、ポリエチレングリコール、四級アンモニウム塩、アミン類の如き現像促進剤、色素形成カプラー、競争カプラー、ナトリウムボロンハイドライドの如きかぶらせ剤、ノーフエニル-3-ピラゾリドンの如き補助現像薬、粘性付与剤、米國特許4,083,723号に記載のポリカルボン酸系キレート剤、西独公開(O L S)2,622,950号に記載の酸化防止剤などを含んでもよい。

発色現像液の写真乳剤層は通常漂白処理される。漂白処理は、定着処理と同時にも行われてもよいし、個別に行われてもよい。漂白剤としては、例えば鉄(II)、コバルト(II)、クロム(VI)、銅(II)などの多価金属の化合物、過酸類、キノン類、ニトロソ化合物等が用いられる。例えば、フ

エリシアン化合物、重クロム酸塩、鉄(II)またはコバルト(II)の有機錯塩、例えばエチレンジアミン四酢酸、ニトリロトリ酢酸、1,3-ジアミノ-2-プロパノール四酢酸などのアミノポリカルボン酸類あるいはクエン酸、酒石酸、リンゴ酸などの有機酸の錯塩；過硫酸塩、過マンガン酸塩；ニトロソフェノールなどを用いることができる。これらのうちフェリシアン化カリ、エチレンジアミン四酢酸鉄(II)ナトリウム及びエチレンジアミン四酢酸鉄(II)アンモニウムは特に有用である。エチレンジアミン四酢酸鉄(II)錯塩は独立の漂白液においても、一浴漂白定着液においても有用である。

漂白または漂白定着液には、米国特許3,042,520号、同3,241,966号、特公昭45-8506号、特公昭45-8836号などに記載の漂白促進剤、特開昭53-65732号に記載のチオール化合物の他、種々の添加剤を加えることもできる。

本発明に用いられるハロゲン化銀乳剤は、通常

水溶性錯塩（例えば硝酸銀）溶液と水溶性ハロゲン塩（例えば臭化カリウム）溶液とをゼラチンの如き水溶性高分子溶液の存在下で混合してつくられる。このハロゲン化銀としては、塩化銀、臭化銀のほか、混合ハロゲン化銀、例えば塩臭化銀、灰化銀、塩灰臭化銀等を用いることができる。ハロゲン化銀粒子の平均粒子サイズ（球状または球に近似の粒子の場合は、粒子直径、立方体粒子の場合は、稜長を粒子サイズとし、投影面積にもとづく平均で表す）は、2μ以下が好ましいが、特に好ましいのは0.4μ以下である。粒子サイズ分布は狭くても広くてもいずれでもよい。

これらのハロゲン化銀粒子の形は立方晶形、八面体、その混合晶形等どれでもよい。

又、別々に形成した2種以上のハロゲン化銀写真乳剤を混合してもよい。更に、ハロゲン化銀粒子の結晶構造は内部まで一様なものであつても、また内部と外部が異質の層状構造をしたものや、英国特許635,841号、米国特許3,622,318号に記載されているような、いわゆるコン

バージョン型のものであつてもよい。又、層像を主として表面に形成する型もの、粒子内部に形成する内部層像型のものいずれでもよい。これらの写真乳剤はMees(ミース)著、"The Theory of Photo-graphic Process" (ザ・セオリー・オブ・フォトグラフィック・プロセス)、MacMillan社刊(1957年)、P. Glasfides(ピー・グラフキデ)著、"Chimie Photographique" (シミー・フォトグラフィック)、Paul Montel社刊(1957年)等の成書にも記載され、一般に認められている。P. Glasfides著Chimie et Physique Photographique(Paul Montel社刊、1967年)、G. F. Duffin著Photographic Emulsion Chemistry(The Focal Press刊、1964年)、V. I. Zelikman et al著Making and Coating Photographic Emulsion(The Focal Press刊、1964年)などに記載された方法を用いて調整することができる。

では古くから知られたゼラチンをゲル化させて行いうモデル水洗法を用いてもよく、また多価アニオンより成る無機塩類、例えば硫酸ナトリウム、アニオン性界面活性剤、アニオン性ポリマー(例えばポリスチレンスルホン酸)、あるいはゼラチン誘導体(例えば脂肪酸アシル化ゼラチン、芳香族アシル化ゼラチン、芳香族カルバモイル化ゼラチンなど)を利用した沈降法(フロキュレーション)を用いてもよい。可溶性塩類除去の過程は省略してもよい。

ハロゲン化銀乳剤は、化学増感を行わない、いわゆる未熟熟(Primitive)乳剤を用いることもできるが、通常は化学増感される。化学増感のためには、前記GlasfidesまたはZelikmanらの著書あるいはH. Frieser著"Die Grundlagender Photographischen Prozesse mit Silber-halogeniden"(Akademische Verlagsgesellschaft、1968)に記載の方法を用いることができる。

本発明を用いて作られる感光材料の写真乳剤類

即ち、酸性法、中性法、アンモニア法等のいずれでもよく、又可溶性銀塩と可溶性ハロゲン塩を反応させる形式としては、片側混合法、同時混合法、それらの組合せなどのいずれを用いてもよい。

粒子を銀イオン過剰の下において形成させる方法(いわゆる逆混合法)を用いることもできる。同時混合法の一つの形式としてハロゲン化銀の生成される液相中のpAgを一定に保つ方法、即ち、いわゆるコントロールド・ダブルジエント法を用いることもできる。

この方法によると、結晶形が規則的で粒子サイズが均一に近いハロゲン化銀乳剤が得られる。

別々に形成した2種以上のハロゲン化銀乳剤を混合して用いてもよい。

ハロゲン化銀粒子形成又は物理熟成の過程において、カドミウム塩、亜鉛塩、鉛塩、タリウム塩、イリジウム塩又はその錯塩、ロジウム塩又はその錯塩、鉄塩又は鉄錯塩などを、共存させてもよい。

乳剤は沈降形成後あるいは物理熟成後、通常可溶性塩類を除去されるが、そのための手段とし

または他の親水性コロイド剤には塗布助剤、帯電防止、スベリ性改良、乳化分散、接着防止及び写真特性改良(例えば、現像促進、酸調化、均感)等種々の目的で、種々の界面活性剤を含んでもよい。

例えばサポニン(ステロイド系)、アルキレンオキサイド誘導体(例えばポリエチレングリコール、ポリエチレングリコール/ポリプロピレングリコール縮合物、ポリエチレングリコールアルキルエーテル類又はポリエチレングリコールアルキルアリールエーテル類、ポリエチレングリコールエステル類、ポリエチレングリコールソルビタンエステル類、ポリアルキレングリコールアルキルアミン又はアミド類、シリコンのポリエチレンオキサイド付加物類)、グリンドール誘導体(例えばアルケニルコハク酸ポリグリセリド、アルキルフェノールポリグリセリド)、多価アルコールの脂肪酸エステル類、糖のアルキルエステル類などの非イオン性界面活性剤；アルキルカルボン酸塩、アルキルスルホン酸塩、アルキルベンゼンスル

フオン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、アルキル硫酸エステル類、アルキルリン酸エステル類、N-アシル-N-アルキルタウリン類、スルホコハク酸エステル類、スルホアルキルポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル類、ポリオキシエチレンアルキルリン酸エステル類などのような、カルボキシ基、スルホ基、ホスホ基、硫酸エステル基、リン酸エステル基等の酸性基を含むアニオン界面活性剤；アミノ酸類、アミノアルキルスルホン酸類、アミノアルキル硫酸又はリン酸エステル類、アルキルベタイン類、アミノオキシド類などの両性界面活性剤；アルキルアミン塩類、脂肪族あるいは芳香族第4級アンモニウム塩類、ピリジニウム、イミダゾリウムなどの複素環第4級アンモニウム塩類、及び脂肪族又は複素環を含むホスホニウム又はスルホニウム塩類などのカチオン界面活性剤を用いることができる。

## 実施例 1

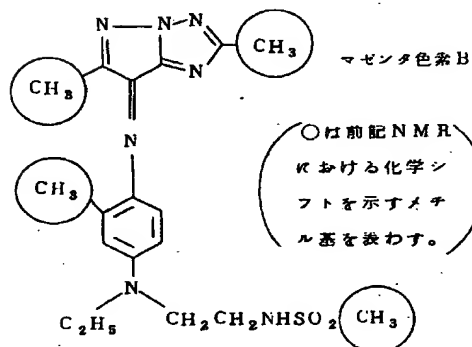
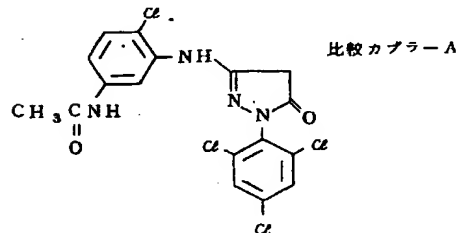
本発明のカプラー(II)、および下記化学構造式Aで表わされる比較カプラー、それぞれ1.1mmol

を10mlのエタノールに溶解し、この中にカプラー現像主薬である4-N-エチル-N-(2-メタンスルホンアミドエチル)アミノ-2-メチルアニリン / 硫酸塩を1.3mmol懸濁させ、次に無水炭酸ナトリウム12.9mmolを5mlの水に溶解した水溶液を添加し、室温で攪拌した。この混合液の中に、過硫酸カリウム2.4mmolを含む10mlの水溶液を徐々に滴下した。室温で1時間良く攪拌した後50mlの酢酸エチルと30mlの水を加え抽出操作を行なった。酢酸エチル層を飽和食塩水でよく洗浄した後、溶媒を除去し、残渣をシリカゲルカラムクロマトで分離した。溶離液はエチルエーテルで行なった。本発明カプラー(II)から得られたマゼンタ色素のNMRスペクトルは、重クロロホルム( $\text{CCl}_3$ )中、以下の通りである。

1.24 (3H, t, J=7.2) 2.45 (3H, s) 2.52 (6H, s) 2.98 (3H, s) 3.24~3.78 (6H) 4.64 (1H, br t, J=7)

6.60~6.80 (2H) 8.84 (1H, d, J=4.0)

アンダーラインで示される4つのメチル基の吸収は下記構造式Bを満足する。この色素の融点は244~245°Cであつた。



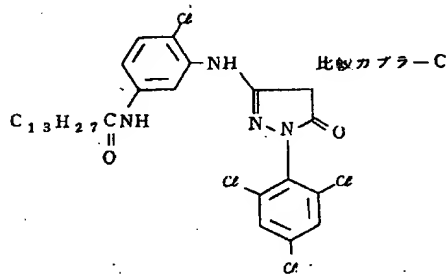
マゼンタ色素Bと比較カプラーAから形成されたマゼンタ色素の酢酸エチル中の可視吸収スペクトルを図1に示す。両者の吸収スペクトルの最高濃度を1.0に規格化して比較した。

図1からわかるように本発明のカプラーから得られる色素は、比較カプラーAから形成される色素と $\lambda_{max}$ が一致している上、400~430nm付近の副吸収がなく、長波長側の裾がシャープに切れており、カラー写真感光材料に使用した場合に再現上有利である事がわかる。

#### 実施例 2

下記に示す比較カプラーC、13gにトリオクチルホスフエート15ml、酢酸エチル15mlを加えて溶解し、この溶液をジ-sec-ブチルナフタレンスルホン酸ナトリウムを含む10%ゼラチン水溶液100gに加え、ホモジナイザー乳化機を用いて攪拌乳化し、乳化物を得た。この乳化物を緑感性塩臭化銀乳剤(Br45モル%、Cl55モル%)300g(銀13.5g含有)と混合し、塗布用助剤、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリ

ウム、硬膜剤：2-ヒドロキシ-4,6-ジクロロ-s-トリアジンを加え三酢酸セルロース支持体上に塗布した。さらにこの層の上に保膜層としてゼラチン塗布液を塗布し(ゼラチン1g/m<sup>2</sup>)乾燥し、フィルムAとした。



一万、本発明のカプラー(5)を9.9g、使用し、上記フィルムAと同じようにしてそれぞれフィルムBを作成した。

同様にして本発明のカプラー(3)を10.6g使用し、緑感性塩臭化銀乳剤200gを用いた以外は上記フィルムAと同じようにしてフィルムCを

作成した。

上記フィルムA〜Cを感光計で1000ルツクス/秒で露光し、次の処理液で処理した。

#### 現像液

ベンジルアルコール	15ml
ジエチレントリアミン5酢酸	5g
KBr	0.4g
Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	5g
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	30g
ヒドロキシルアミン硫酸塩	2g
4-アミノ-3-メチル-N-エチル-N-β-(メタンスルホンアミド)エチルアニリン	
3/2H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> H <sub>2</sub> O	4.5g
水で1000mlにする	pH10.1

#### 漂白定着液

チオ硫酸アンモニウム(70wt%)	150ml
Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	5g
Na[Fe(EDTA)]	40g

EDTA 4g

水で1000mlにする pH 6.8

処理工程	温度	時間
現像液	33°	3分30秒
漂白定着液	33°	1分30秒
水洗	28~35°	3分

処理した後の色素像濃度をマクベス濃度計ステータスAAフィルターにて測定した。また色素像の分光吸収スペクトルをも測定した。色素像のフィルム上での吸収も実施例1と同様、副吸収がなく長波長側の裾の切れたものであった。発色特性について下記に掲げる。

本発明のカプラーは、従来のナービラソロン型カプラーに比べて十分な発色濃度を与え、化合物03で代表される二当量カプラーは少ない塗布銀量で高い発色濃度を与えることがわかる。

また420nm付近の副吸収が本発明のカプラーでは比較カプラーに比べて非常に低く、色再現の良いたを示している。

#### 4. 図面の簡単な説明

A…実施例1のカプラーAから生成する色素の吸収スペクトルである。

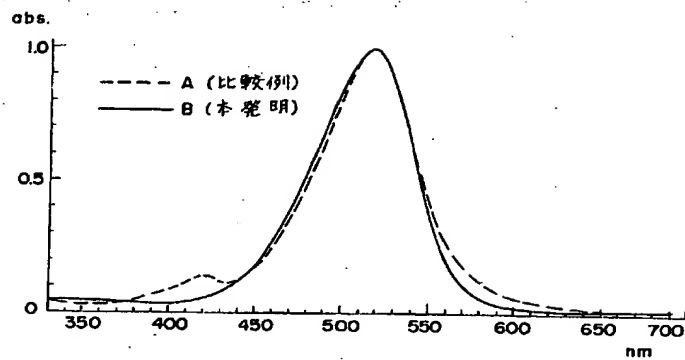
B…実施例1のカプラー(1)から生成する色素の吸収スペクトルである。

特許出願人 富士写真フイルム株式会社

フイルム	カプラー	モル比 Ag/Cp	最大濃度	最大吸収波長	副吸収(420nm における吸収強度*)
A	比較カプラー(C)	6	2.62	535nm	0.137
B	本発明のカプラー(1)	6	2.60	536nm	0.049
C	"	4	3.20	536nm	0.048

\*最大吸収強度を1としたとき

第 1 図



# 手続補正書

昭和58年4月27日

特許庁長官 殿

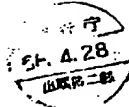
1. 事件の表示 昭和58年 特願 第45512号
2. 発明の名称 カラー画像形成方法
3. 補正をする者

事件との関係

特許出願人

住 所 神奈川県南足柄市中沼210番地  
名 称 (520)富士写真フイルム株式会社  
代表者 大 西 寛

連絡先 〒106 東京都港区西麻布2丁目26番30号  
富士写真フイルム株式会社 東京本社  
電話 (406) 2537



イルオキシ基、シリルオキシ基、アリアルオキシカルボニルアミノ基、イミド基、ヘテロ環チオ、スルフィニル基、ホスホニル基、アリアルオキシカルボニル基、アシル基」を挿入する。

(6) 第6頁10行目の「もしくはイオウ原子」の前へ「、炭素原子で」を挿入する。

(7) 第7頁2行～5行目までの「アルキル基（例えば……プロピル基等）、」を削除し、「アルキル基（炭素数1～32の直鎖、分岐鎖アルキル基、アラキル基、アルケニル基、アルキニル基、シクロアルキル基、シクロアルケニル基、で、これらは酸素原子、窒素原子、イオウ原子、カルボニル基で連結する置換基、ヒドロキシ基、アミノ基、ニトロ基、カルボキシ基、シアノ基、またはハロゲン原子で置換していてもよく、例えば、メチル基、プロピル基、1-ブチル基、トリフルホロメチル基、トリデシル基、2-メタンスルホニルエチル基、3-(3-ペンタデシルフェノキシ)プロピル基、3-[4-(2-[4-(4-ヒドロキシフェニル)スルホニル]フェノキシ)ド

- 特開昭59-171956(23)
4. 補正の対象 明細書の「特許請求の範囲」の欄および「発明の詳細な説明」の欄

## 5. 補正の内容

明細書の「特許請求の範囲」の項の記載を別紙の通り補正する。

明細書の「発明の詳細な説明」の項の記載を下記の通り補正する。

(1) 第2頁1行目の「カルバモイルアミノ基」を削除する。

(2) 第3頁16行目の「銀素」を「色素」と補正する。

(3) 第6頁1行目の「但し、式中、」の後に「 $R_1$ 、 $R_2$ は水素原子または置換基を表わし、 $X$ は水素原子またはカップリング離脱基を表わす。好ましくは」を挿入する。

(4) 第6頁5行目の「カルバモイルアミノ基」を削除する。

(5) 第6頁9行目の「ルボニル基、」の後へ「ヘテロ環オキシ基、アシルオキシ基、カルバモ

デカンアミド}フェニル}プロピル基、2-エトキシドリデシル基、トリフルオロメチル基、シクロペンチル基、3-(2,4-ジ-1-アミルフェノキシ)プロピル基、等)、」を挿入する。

(8) 第10頁5行目と6行目の間に以下を挿入する。「ヘテロ環オキシ基（例えば、ノ-フェニルテトラゾール-5-オキシ基、2-テトラヒドロピラニルオキシ基、等）、アシルオキシ（例えば、アセトキシ基、等）カルバモイルオキシ基（例えば、アセチルアミノオキシ基、ベンゾイルアミノオキシ基、等）シリルオキシ基（例えば、トリメチルシリルオキシ基、ジブチルメチルシリルオキシ基、等）アリアルオキシカルボニルアミノ基（例えば、フェノキシカルボニルアミノ基、等）、イミド基（例えば、N-スクシンイミド基、N-フタルイミド基、3-オクタデセニルスルシンイミド基、等）ヘテロ環チオ基（例えば、2-ベンゾチアゾリルチオ基、3,4-ジ-フェノキシ-1,3,5-トリアゾール-6-チオ基、2-ピリジルチオ基、等）スルフィニル基（例えば、

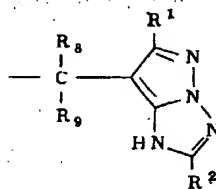
ドデカンスルフィニル基、3-ペンタデシルフェニルスルフィニル基、3-フェノキシプロピルチオ基、等)ホスホニル基(例えば、フェノキシホスホニル基、オクチルオキシホスホニル基、フェニルホスホニル基、等)アリールオキシカルボニル基(例えば、フェノキシカルボニル基、等)アシル基(例えば、アセチル基、3-フェニルプロパノイル基、ベンゾイル基、4-オキシベンゾイル基、等)」

(9) 第10頁7行目の「イミダゾリル基、」の後へ「4-メトキシフェニルアゾ基、4-ピロリルアミノフェニルアゾ基、2-ヒドロキシ-4-プロパニルフェニルアゾ基」を挿入する。

(10) 第12頁5行目の「2-ベンゾチアゾリル基、」の後へ「チオシアノ基、N,N-ジエチルチオカルボニルチオ基、ドデシルオキシチオカルボニルチオ基、」を挿入する。

(11) 第12頁5行目の「等)」と「を)」の間に「、炭素原子で連結する基(例えば、トリフェニルメチル基、ヒドロキシメチル基、N-モルホリ

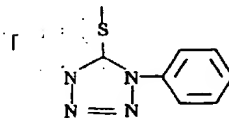
ノメチル基、



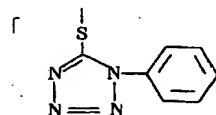
基、但しR<sub>8</sub>、R<sub>9</sub>は水

素原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基を表わし、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>はすでに定義したと同じ意味を有する、等)」を挿入する。

(12) 第27頁2行目の



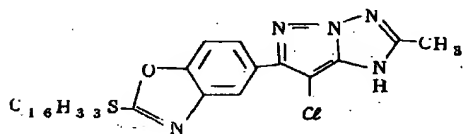
を



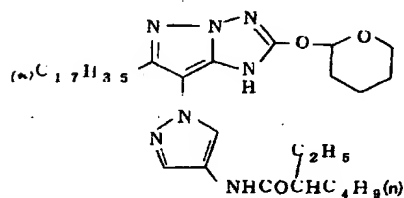
と補正する。

(13) 第31頁の化合物図の後に下記の(77)~(80)を挿入する。

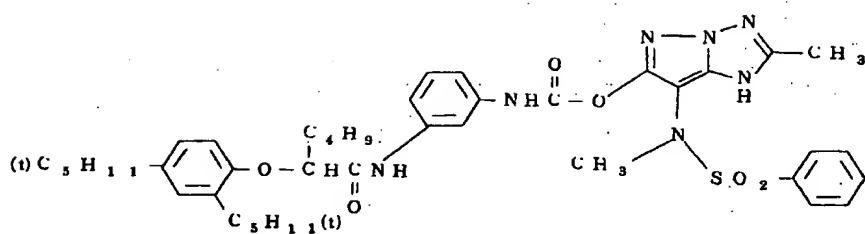
(77)



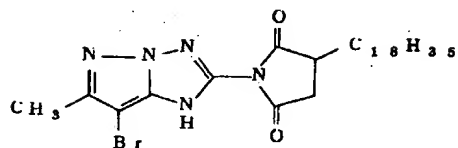
(78)



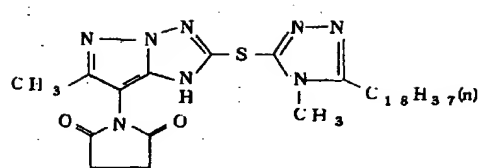




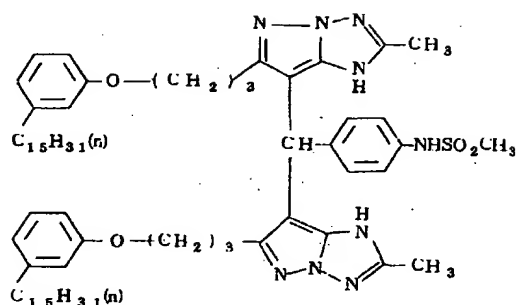
(40)



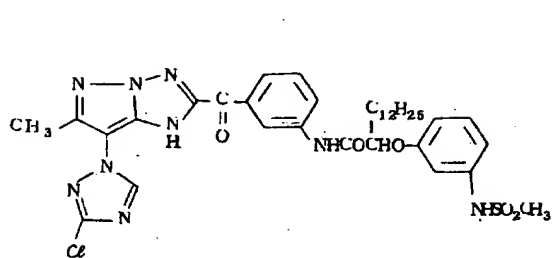
(41)



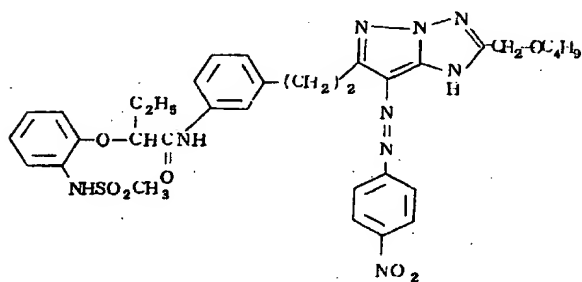
(43)

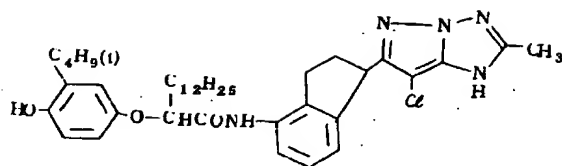


(42)

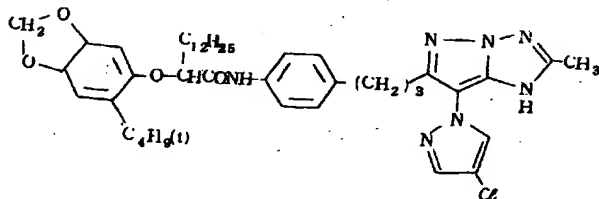


(44)





(49)



同54-48540に記載の方法で合成することができる。」を挿入する。

04 第37頁8行目ないし9行目の「イミダゾ〔1, 2-b〕ピラゾール」を「ピラゾロ〔1, 5-b〕-1, 2, 4-トリアゾール」と補正する。

05 第37頁14行目ないし15行目の「7-ヒドロキシイミダゾ〔1, 2-b〕ピラゾール」を「7-ヒドロキシピラゾロ〔1, 5-b〕-1, 2, 4-トリアゾール」と補正する。

06 第38頁6行目ないし7行目の「7-アミノイミダゾ〔1, 2-b〕ピラゾール」を「7-アミノピラゾロ〔1, 5-b〕-1, 2, 4-トリアゾール」と補正する。

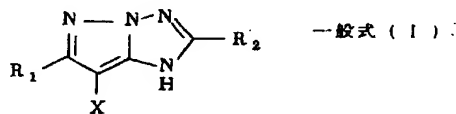
07 第40頁2行目の「イミダゾ〔1, 2-b〕ピラゾール」を「ピラゾロ〔1, 5-b〕-1, 2, 4-トリアゾール」と補正する。

08 第40頁10行目と11行目の間に「(4)炭素原子を連結する方法、ジアリアルメタン系化合物を離脱するカブラーは特公昭52-34437に記載の方法、アルデヒドビス型カブラーは、特開昭51-105820、同53-129035、

#### 別 紙

##### 特許請求の範囲

下記一般式(1)で表わされるカブラーまたは／および一般式(1)であらわされる部分を分子内に有するビニル単量体より誘導される重合体もしくは共重合体ポリマーカブラーの存在下でハロゲン化銀感光材料を芳香族一級アミンを含む現像液で現像することを特徴とするカラー画像形成方法。



但し、式中、 $R_1$ 、 $R_2$ は水素原子または置換基を表わし、 $X$ は水素原子またはカップリング離脱基を表わす。

# 手続補正書(方式)

特開昭58-171956(27)

昭和58年 適 14日

特許庁長官 殿

1. 事件の表示 昭和58年特願第45512号

2. 発明の名称 カラー画像形成方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 神奈川県南足柄市中沼210番地

名 称 (520)富士写真フイルム株式会社

代表者 大 西 實

連絡先 〒106 東京都港区西麻布2丁目26番30号

富士写真フイルム株式会社 東京本社  
電話 (406) 2537

方式  
審査



4. 補正命令の日付 昭和58年6月8日

5. 補正の対象 明細書の「図面の簡単な説明」の欄

6. 補正の内容

明細書の「図面の簡単な説明」の欄を別紙のよう  
に補正する。

## 別紙

### 4. 図面の簡単な説明

第1図は吸収スペクトルである。

A…実施例1のカプラーAから生成する色素の  
吸収スペクトルである。

B…実施例1のカプラー(1)から生成する色素の  
吸収スペクトルである。